

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-160871

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl.*	識別記号	F I
G 0 3 F 7/027	5 1 5	G 0 3 F 7/027 5 1 5
B 6 2 D 57/00		7/038 5 0 3
G 0 3 F 7/038	5 0 3	7/32
7/32		B 6 2 D 57/00 G
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 3 1 E
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁)		

(21) 出願番号	特願平10-264934	(71) 出願人	592257527 マイクロパーツ ゲゼルシャフト フュア ミクロストルクトゥーアテヒニク ミッ ト ベシュレンクテル ハフツング ドイツ連邦共和国 ドルトムント (番地 なし)
(22) 出願日	平成10年(1998) 9月18日	(72) 発明者	ホルガー ラインエッケ ドイツ連邦共和国 ドルトムント ケルン ーベルリナーシュトラッセ 127
(31) 優先権主張番号	1 9 7 4 1 4 9 2 . 3	(72) 発明者	ノルベルト カピッツァ ドイツ連邦共和国 ドルトムント アルテ ンヘンネシュトラッセ 30
(32) 優先日	1997年 9月19日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)	最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 微小構造体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 数 $\mu$ m~mmの範囲の構造深さを有する微小構造体の製造方法。

【解決手段】 ポリマーを原図下でX線で照射しかつ可溶性になった又は可溶性状態にあった部分を選択的に溶解することによって微小構造体を製造する方法において、ポリマーとして光-及び紫外線硬化性のエポキシド塗料を使用する。

【効果】 該微小構造は大きいアスペクト比を有しかつ大きな構造深さでも欠陥なく現像されうる。構造精度はサブミクロンの範囲にある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマーをX線で原図下で照射しかつ可溶性になった又は可溶性状態にあった部分を選択的に溶解することによって数 $\mu\text{m}$ ～mmの範囲の構造深さを有する微小構造体を製造する方法において、ポリマーとして光ー及び紫外線硬化性のエポキシド塗料を使用することを特徴とする、微小構造体の製造方法。

【請求項2】 X線としてシンクロトン放射光を使用する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 エポキシド塗料を支持体上に塗布する、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】  $1\mu\text{m}$ ～ $10000\mu\text{m}$ の構造深さを有する微小構造体を製造する、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】  $10\mu\text{m}$ 未満の範囲までの横寸法を有する微小構造を製造する、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 アスペクト比5:1～1000:1を有する微小構造を製造する、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 選択的現像剤として、有機溶剤、グリコール含有アルカリ金属水酸化物溶液又はアルコール性アルカリ金属水酸化物溶液を使用する、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 アルキルグリコールーアルキルエーテルーアルキルモノカルボン酸エステルをベースとする選択的現像剤を使用する、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 付着促進剤を使用する、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、数 $\mu\text{m}$ ～mmの範囲の構造深さを有し、 $\mu\text{m}$ 範囲の横寸法のある微小構造体を、ポリマーをX線で照射し、次に適当な現像剤媒体で現像することによって製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】マイクロ電子工学においては、必然的な小形化及び集積により、相応の工業技術によって予想できない程の多様な新製品がもたらされた。マイクロ電子工学は数年の間に小形化において他の工業部門をはるかにリードしてしまった。そうこうしているうちに、将来は他のマイクロ工学も非常に重要になることがはっきりしてきており、特にマイクロ機械学、集積オプチック及びマイクロフルイデイクス(Mikrofluidik)を挙げることができる。このような工業技術は、マイクロ電子工学と結合して想像できない程の多くの新しい電子的、光学的、生物学的及び機械的機能素子を開発している。マイクロ工学の非電子的構造部材、システム構成部品及びサブシステムの大量製造の場合には、もちろん半導体工学の極

めて強力な製造方法をできるだけ広い範囲で利用するであろう。同時に微細機構学(Feinwerktechnik)の古典的方法をマイクロ機械学のために鍛錬しかつ相応に改良した半導体製造方法と結合して、これによってシリコンプレーナ技術の狭い限界を捨てて、多数の型及び材料を基礎とする新しい形成方法を開発することができた。このような要求は、例えば製造工程・リソグラフィ、電鍍(Galvanoformung)及び鋳形から構成されかつ核研究センター・カルルスルーエ(Kernforschungszentrum Karlsruhe)で開発されているLIGA法によって十分に満足される。初めのLIGA法の重要な製造工程は、構造に対して正確な使用されたポリマーの照射である。LIGA法の原則的な実施可能性は、簡単な微小構造をもとにして特異的に製造されたポリメチルメタクリレート(以下PMMAと称する)を用いて証明することができた。さらに、X線で照射するために開発された多数の他のプラスチックもある。特にここでは、ポリオキシメチレン(POM)及びポリエステル、特にポリグリコリド／ーラクチド(ドイツ国特許公開第4141352号明細書)を特記することができる。

【0003】多くの刊行物には、紫外線リソグラフィ法による構造化のためにエポキシドレジストを使用することが記載されている[High-Aspect-Ratio, Ultrathick, Negative-Tone Near-UV Photoresist for MEMS APPLICATIONS: M. Despont, H. Lorenz, N. Fahrin, J. Breugger, P. Renaud 及び P. Vettiger, Proc. of the 10th IEEE Int'l Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS'97) Jan. 26～30, 1997, Nagoya, Japan; Micromachining applications of a high resolution ultrathick photoresist: Lee, La Bianca et al, J. Vac. Sci. Technol. B. 13(6), Nov/Dec 1995]。また、例えばマイクロ電子的、電子的又は光学的構造部品をカプセルに包むためにエポキシド混合物を使用する(PROTAVIC-Broscheure 参照)。

【0004】前記のLIGA法により数 $\mu\text{m}$ ～mmの範囲の構造深さを有する複雑な三次元構造を製造する場合には、現存するプラスチックは高い照射経費を要することが判明した。また、照射されたポリマー部分を適当な現像媒体で現像する場合、未照射のポリマー部分が膨潤し、微細な微小構造が破壊されうることにも判明した。他方膨潤されたポリマー部分は乾燥時に応力亀裂を生じ、これが電気メッキ(Galvanik)の際使用できない微小構造体を生じる。他の難点は、照射のための基板上に費用のかかる型押工程によって施さねばならない特定のプラスチック、特にポリラクチド及びポリグリコリドの高価な加工性にある。

【0005】紫外線硬化性塗料系も、微小構造の製造のために使用することができる。しかしこの場合には、例えば光学的及び流体素子(fluidisch)部品にとってしばしば必要なサブミクロンの精度は、層厚がミクロー及

びミリメートル範囲である場合には、使用される光(波長300nm~460nm)の回折、散乱及び干渉作用のために、達成できない。

#### 【0006】

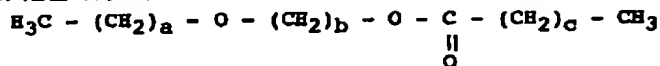
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、シンクロトン放射光で照射する際にわずかな照射費用しか要せず、X線の作用下に解重合されるか又は架橋されかつ特殊な現像剤で選択的に除去されうるポリマーを見出すことである。また該ポリマーは容易な検体製造を示し、応力亀裂及び欠陥部分を顕すべきではない。半導体製造方法との十分な適合性も意図すべきである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の対象は、ポリマーを原図下にX線で照射することによって数 $\mu\text{m}$ ~mm範囲の構造深さを有する微小構造体を製造する方法であって、その特徴とするところは、ポリマーとして紫外線及び光硬化性エポキシ塗料(Epoxidlacke)を使用することである。X線としては好ましくはシンクロトン放射光を使用する。本発明方法を実施するためにエポキシ塗料をプレス、押出、型押、射出成形又はスピンコートによって支持体上に施すことができる。この方法を数段階的に行うこともできる。

【0008】意外にも、半導体製造又はプラスチック接着工学の分野から公知の光硬化性エポキシ塗料はX線によって構造化可能でありかつ前記の諸要求を満足させることが判明した。高いアスペクト比が重要である(これは例えばLIGA法にとって必要である)微小構造体の製造への、X線下で硬化するエポキシ塗料の使用適性及びこの場合に得られる利点は意外であって、従来の刊行物からは予想することができなかった。

【0009】本発明方法により1 $\mu\text{m}$ ~10mmの構造深さを有する微小構造体を製造することができ、この結果シンクロトン放射光による照射及び選択的現像剤的作用によって1 $\mu\text{m}$ ~10000 $\mu\text{m}$ の除去深さでミクロメートル~サブミクロン(Submikrometer)の範囲の横寸法で構造化されうる。選択的現像剤としては、有機溶剤及びアルカリ性媒体、好ましくは例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、グリコール分を含む水酸化物溶液又はアルコール性アルカリ水酸化物溶液が適当である。



【0017】(a=0~5、b=2~4、c=0~5である)で示されるアルキルグリコールアルキルエーテルアルキルモノカルボン酸エステル又はその異性体、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールイソプロピルエ

【0010】照射は、本発明方法の場合X線源からの高エネルギーの平行放射線を用いて行う。この放射線の波長は0.1nm~10nm、好ましくは0.1nm~1nmの範囲にある。このような照射は、例えば、ベリリウム又はポリイミドフィルム[例えばDupont de Nemours社製のカプトン(Kapton)]から成る特殊な前吸収体(Vorabsorber)を有するシンクロトンにより、照射時間1分~300分で例えば25mAの平均環状電流で行うことができる。

【0011】照射費用は、シンクロトンから分枝している電子蓄積リング(Elektronenspeicherring)における電子エネルギーに依存している。一般には電子エネルギーは1.0GeV~2.7GeVである。

【0012】原図下における照射のためには、通常金又はタングステン吸収体構造を有する、例えばチタン、ベリリウム又はダイヤモンド支持体フィルムからなる特殊なX線マスクを使用する。

【0013】本発明の方法のためには、特にエポキシ塗料SU8(micro resist technology社によって販売)又はLackwerke Peter GmbH社製の導体板(ELPEMERなる製品名で公知になっている)をエッチングするための液状フォトレジストが適当である。他の使用可能な成分の例は、Protex社の保護塗料(PROTAVIC PU及びPROTAVIC UVなる商品名で市販されている)である。

【0014】微小構造体を製造するためには、エポキシ塗料を常法によって、例えばプレス、射出成形、押出又はスピンコートによって温度20~100℃で固体支持体、好ましくは導電性金属支持体、例えばニッケル、銅、鋼又はチタン上に塗布することができる。この場合場合によっては、付着層、付着塗料又は特殊な付着促進剤(Haftvermittler)を使用してもよい。支持体上のエポキシ塗料の層厚は、一般に1 $\mu\text{m}$ ~10,000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10 $\mu\text{m}$ ~1,000 $\mu\text{m}$ 、特に100 $\mu\text{m}$ ~800 $\mu\text{m}$ である。

【0015】原図下での照射後に、適当な現像剤媒体を用いて現像する。現像剤としては、一般式：

#### 【0016】

#### 【化1】

エーテルプロピオエートを基剤とする系又は塩基性現像剤例えばアルカリ金属水酸化物溶液を、グリコール又はアルコール性アルカリ金属水酸化物溶液と組合わせて使用することができる。

【0018】本発明方法は次の利点を有する：

—使用されるポリマーは微小構造化可能である；該ポリマーは、数 $\mu\text{m}$ の構造幅まで小さくなり、同時に5：1

～1000:1、好ましくは10:1～100:1の高いアスペクト比(構造高さ/構造幅の比)の微小構造の製造を可能にする。

【0019】—前記のエポキシ塗料を用いると、同じ照射費用でも、公知のプラスチックを用いるよりも著しく高い構造深さを有する微小構造が得られる。ポリメチルメタクリレート(PMMA)と比較すると、100～1000倍の感度の増大がある。

【0020】—例えば500 $\mu$ mの構造高さを有し、サブミクロンの範囲の横寸法の構造を製造することができる、このものは欠陥を有しない。

【0021】—該方法は、サブミクロン範囲の構造精度を得ることができる。

【0022】—微小構造は鋭い急傾斜の縁及び平滑な壁を有する。

【0023】—該ポリマーは80℃まで機械的に安定であって、十分な熱機械的強度を有する。

【0024】—該ポリマーは電気メッキ工程に問題なく耐えかつ例えば酸性銅—及びニッケル浴、硫酸及びアミド硫酸ならびに錯形成剤に対して安定である。20～80℃の温度では微小構造は、電気メッキ浴中で24時間以上変化しない。

【0025】—プラスチックの表面は平滑である；プラスチックは一様な層厚で支持体上に施される。

【0026】—前記現像剤は極めて良好な選択性を有する。

【0027】—該エポキシ塗料はLIGA法にとっては好適でありかつ半導体技術で使用する装置で極めて良好に加工可能である。

【0028】本発明方法を次の実施例により詳述するが、該方法はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0029】

##### 【実施例】例1

直径100mm及び厚さ0.5mmの寸法を有し、珪素から成る支持体(ウエファー)上に、回転塗布によって層厚(505 $\pm$ 25) $\mu$ mのエポキシSU8の層を塗布した。このレジストを熱板上で90℃で乾燥し、次に電子エネルギー2.3GeVを有するシンクロトロンにより、20mAの平均環状電流及びスキャナー速度1mm/sによる20mmのスキャナー行程で、試験構造(直径1 $\mu$ m～500 $\mu$ mの六角柱を有する区域)を有するX線マスクによって原図下で照射した。現像は、25℃でPGMEAを用いて25分間行った。構造は完全に自由に現像されていた。構造化されたエポキシ塗料は、代表的な構造には現像残部を全く含んでおらずかつ5 $\mu$ mの範囲[基本幅(Schlüsselweite)]までの個々の

柱の族群の現像能力を示す。

#### 【0030】比較例1

PMMAから成る検体を同様な条件下で60分照射しかつPMMAのために最適化された現像剤(GG—現像剤)で現像した。除去はわずか100 $\mu$ mであった。同様な柱構造の場合には、最大50 $\mu$ mの直径を有する柱が存在していた。より小さい直径を有する柱は曲っているか又は破壊されていた。

【0031】この2つの例の比較が示すように、PMMAの場合には約500 $\mu$ mの構造の高さは同じ条件下で少なくとも10時間照射されなければならない。この場合には40までのアスペクト比が得られる。これに対してSU8の場合には、より短い照射時間でも、より厚い構造がより大きいアスペクト比をもってより経済的に、同時により高い品質をもって製造することができる。

#### 【0032】例2

銅から成る支持体板上にエポキシ塗料であるELPEMER SD2054を300 $\mu$ mの厚さでスピコートによって施し、電子エネルギー2.3GeVを有するシンクロトロンにより20mAの平均環状電流及び20mmのスキャナー行程でスペクトロメーター構造を有するX線マスクによって原図下で15分間照射した。次の現像のためには、1:1の水/グリコール中の5%水酸化ナトリウム溶液25℃でかつ75分間使用した。構造は完全に自由に現像されていた。構造化されたエポキシは、スペクトロメーター構造の代表的な歯状格子(Gitterzeahne)については機能特定の歯状縁(funktionsbestimmende Zahnkante)の族群の複写を示す。スペクトロメーターは単一の及び統計的な欠陥箇所を有していない。

#### 【0033】比較例2

層厚300 $\mu$ mを有する銅上のPMMAから成る検体を、同じ条件下で、PMMAにとって代表的な照射線量が300 $\mu$ mに対して浸透されるまで照射した。照射時間は6時間であった。現像はGG—現像剤を用いて行った。歯状格子においては不明瞭な除去と構造の円形化が全歯状格子の高さにわたって見られる。このように製造した構造は単一の及び統計的な欠陥部分を有する。

【0034】上記の2つの例の比較が示すように、PMMAに関しては、経験によれば微小構造が150 $\mu$ m未満の厚さである場合に、代表的な歯状格子を有するマイクロスペクトロメーター用の規定の格子構造を実現することができる。これに対してSD2054の場合には、照射すべき層はもっと厚くてもよい。それにも拘らず明らかにもっと短い照射時間で欠陥のない歯状を有する格子構造が得られる。

## フロントページの続き

(72)発明者 ラルフ・ウルリッヒ バルホルン  
ドイツ連邦共和国 ドルトムント アム  
シュベルケル 41

(72)発明者 ウルリケ シュビッツナー  
ドイツ連邦共和国 ヘルネ オットー・ヒュ  
ー・シュトラッセ 3

(72)発明者 ベルンハルト シェーファーマイヤー  
ドイツ連邦共和国 ボン シュロスシュト  
ラーセ 11